

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—60640

⑤ Int. Cl.³

C 03 C 3/10
3/30

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6674—4G
6674—4G

④ 公開 昭和58年(1983)4月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 光学ガラス

—23—7

① 特 願 昭56—154854

② 出 願 昭56(1981)10月1日

⑦ 発 明 者 田島英身

東京都西多摩郡羽村町緑ヶ丘3

① 出 願 人 株式会社保谷硝子

東京都新宿区中落合2丁目7番
5号

④ 代 理 人 弁理士 朝倉正幸

明 細 書

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

1. 重量%で $21.0 \leq \text{SiO}_2 \leq 35.0$, $0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 10.0$,
 $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 4.0$, $0.5 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 4.0$, $19.0 \leq \text{BaO} \leq$
 49.0 , $0 \leq \text{SrO} \leq 15.0$, $0 \leq \text{CaO} \leq 20.0$, $0 \leq \text{MgO}$
 ≤ 5.0 , $15 \leq \text{ZnO} \leq 20.0$, $8.0 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 23.0$,
 $2.0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 8.0$, $0 \leq \text{TiO}_2 \leq 10.0$, $0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 +$
 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 4.5$, $0 \leq \text{WO}_3 \leq 5.0$, $0 \leq \text{PbO} \leq 5.0$ (但し
 $33.0 \leq \text{BaO} + \text{SrO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO} \leq 55.0$) から
なる光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は屈折率 n_d が $1.67 \sim 1.75$ 、アッベ数 ν_d が $38 \sim 52$ なる光学恒数を有する光学ガラスに関するものであつて、その目的とするところは、熔融時に高粘性が得られ、液相温度以下での結晶成長速度が遅く、従つて連続熔融法から直接プレス成型するのに好適な光学ガラスを安価なガラス原

料から得ることであり、さらに研磨加工時にヤケ傷を発生することの少ない、化学的耐久性に優れた光学ガラスを提供することにある。

一般に上記のような目的を達するためには、ホウ酸塩ガラスよりもケイ酸塩ガラスの方が有利であるが、 La_2O_3 を多く含むケイ酸塩ガラスは安定性が悪く、溶解温度も高いという欠点がある。こうしたことから、前記範囲の光学恒数を有する公知の光学ガラスは、 SiO_2 含量が少なく、 B_2O_3 含量が多いものか、 CdO や TbO_3 などの有害成分を含むものがほとんどであつた。しかし、 B_2O_3 含量の多いガラスは、熔融時の粘性が低く揮発しやすいために、高歩留りで均質な光学ガラスを製造することが難しく、製造できてもそのガラスの化学的耐久性は必ずしも充分でない。

ところで、ガラス形成剤としての B_2O_3 を SiO_2 に置換して行くと、液相温度が上昇し溶解性も悪くなるのが通例である。これを改善する目的で、

Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 を必須成分として含有させた光学ガラスは、例えば特公昭43-7124号及び特開昭48-88106号などに紹介されている。ところが、この種のガラスは原料コストが高い点で推奨できないばかりでなく、 B_2O_3 の量をある程度以上少なくした場合には、熔融温度を低くできない不利もある。

本発明者は B_2O_3 量を10重量%以下に抑えたガラス組成に於て、上述した光学恒数と目的を満足する光学ガラスを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、原料費が高価な Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 を使用しなくても、 Li_2O と ZrO_2 を使用することにより、安定で粘性が高く、化学的耐久性にも優れた光学ガラスが得られることを見出した。すなわち、本発明者の得た知見によれば、 Li_2O はアルカリ成分でありながら屈折率をそれほど低下させることなく、化学的耐久性を劣化させる程度も予想外に少なく、少量の添加でもガラスを安定化させ、

清では失透し易く、35.0%を超えると所望の屈折率が得られない。 B_2O_3 はガラスの溶解性を増大させ、液相温度を低下させる成分であるので、本発明のガラス組成に加える場合もあるが、10.0%を超えると粘性が低くなり、化学的耐久性も劣化する。 Al_2O_3 は粘性を増大させる成分であるので、ガラス組成に加えても差支えないが、4.0%を超えて加えた場合は、失透傾向を強める。 Li_2O は前述した効果を発揮させるうえで0.5%以上配合されていることが必要であるが、4.0%を超えるとガラスが結晶化し易くなり、化学的耐久性も低下する。

本発明のガラス組成に於て、二価成分たる BaO 、 ZnO 、 SrO 、 CaO 及び MgO の総量は33.0%以上55.0%以下でなければならない。33%未満では失透傾向が増大し、55%を超えると所望の屈折率が得られないからである。二価成分の個々の存在量について述べれば、 BaO は二価成分中で

特に SiO_2 の溶解性を改善するという優れた効果を発揮する。一方、 ZrO_2 は限定された添加量範囲に於て、 SiO_2 量の多いガラスの屈折率、安定性及び粘性をそれぞれ高めると共に化学的耐久性を向上させ、硬度を増大させるという効果を発揮する。これに加えて、本発明の光学ガラスは液相温度以下の温度に於て結晶成長速度が遅いので、連続熔融炉から直接プレス成型が可能である利点を備えている。

而して本発明に係る光学ガラスは、重量%で
 $21.0 \leq SiO_2 \leq 35.0$, $0 \leq B_2O_3 \leq 10.0$, $0 \leq Al_2O_3 \leq 4.0$, $0.5 \leq Li_2O \leq 4.0$, $19.0 \leq BaO \leq 45.0$, $0 \leq SrO \leq 15.0$, $0 \leq CaO \leq 20.0$, $0 \leq MgO \leq 5.0$, $1.5 \leq ZnO \leq 20.0$, $8.0 \leq La_2O_3 \leq 23.0$, $2.0 \leq ZrO_2 \leq 8.0$,
 $0 \leq TiO_2 \leq 10.0$, $0 \leq Nb_2O_5 + Ta_2O_5 \leq 4.5$, $0 \leq WO_3 \leq 5.0$, $0 \leq PbO \leq 5.0$ (但し $33.0 \leq BaO + SrO + CaO + MgO + ZnO \leq 55.0$) からなる。

本発明の光学ガラスに於て、 SiO_2 が21.0%未

最もガラスを安定化する成分であるため、19.0%以上配合されていることが必要であるが、45%を超えるとガラスの化学的耐久性が劣化する。 ZnO はガラスを安定にすると共に化学的耐久性を高めるので、1.5%以上必要であるものの、20.0%を超えると失透傾向が増大するので好ましくない。 SrO 、 CaO 及び MgO は各々15.0%、20.0%及び5.0%までの量ならガラスを不安定にすることがないので、光学恒数の調整を行なううえで本発明の光学ガラスに配合可能である。

La_2O_3 の配合量は8.0%以上23.0%以下でなければならない。8.0%未満では所望の屈折率を得ることができず、23.0%を超えると急激に失透傾向が増大するからである。 ZrO_2 は前述した効果を発揮させるうえで2.0%以上配合されていることを要するが、8.0%を超えると失透傾向が増し、結晶成長速度も好ましくない程速くなる。

TiO_2 、 WO_3 及び PbO は各々10.0%、5.0%及

び6.0%までの量で光学恒数調整用成分として必要に応じて配合可能である。また Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 も光学恒数を調整する目的で任意に配合することができるが、原料コストが高価であるので、 Nb_2O_5 と Ta_2O_5 の総量は4.5%以下であることを可とする。

実施例

ケイ石粉、ホウ酸、炭酸リチウム、炭酸バリウム、硝酸ストロンチウム、亜鉛華、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどの原料を均一に混合して白金ルツボに収め、約1300℃の温度で溶解、清澄、撹拌を行ない、次いで予熱した金型に鋳込み徐冷することにより表1に示す組成のガラスを得た。各ガラスの屈折率及びアツペ数を表1の下欄に示す。

(以下余白)

表 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_2	322	269	274	324	274	280	219	248	250	217	223
B_2O_3	-	28	58	28	58	39	84	80	84	84	95
Al_2O_3	-	20	-	-	-	-	-	-	-	20	30
Li_2O	30	15	10	10	10	16	05	20	10	10	05
BaO	329	351	351	242	201	330	230	194	217	324	368
SrO	-	-	50	-	100	-	50	50	-	50	50
CaO	30	30	-	170	-	45	-	-	-	-	-
ZnO	112	112	23	42	123	96	175	115	125	25	32
La_2O_3	111	113	138	113	138	83	177	230	182	181	147
ZrO_2	51	51	25	51	51	52	60	52	52	52	50
TiO_2	13	11	71	20	45	42	-	11	-	-	-
Nb_2O_5	-	-	-	-	-	11	-	-	-	38	-
Ta_2O_5	-	-	-	-	-	05	-	-	-	-	-
WO_3	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
n_d	1599	1675	1735	1672	1720	1720	1718	1717	1704	1714	1687
v_d	474	486	399	492	440	436	478	487	484	477	515

尚、表1に示す組成のガラスは液相温度以下での結晶成長速度が遅いので、溶解したガラスをファイダーを通して金型に供給し、レンズなどをプレス成型することも可能である。

株式会社 保 谷 硝 子

代理人 朝 倉 正 幸